

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-068180

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

B01J 29/068
B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 05-217528

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER
COSMO OIL CO LTD
SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1993

(72)Inventor : NAKATSUJI TADAO
SHIMIZU HIROMASU
YASUKAWA RITSU

BEST AVAILABLE COPY

(54) CATALYST FOR CATALYTIC REDUCTION OF NOX

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst capable of efficient reduction of NOx in waste gas discharged from a plant, an automobile, etc., to N2 and excellent in durability even in the presence of moisture.

CONSTITUTION: At least one kind of element selected from among Pt, Ir, Rh, Ru, Pd and Au is carried on a solid acid carrier by 0.001-1.0wt.% to obtain the objective catalyst for catalytic reduction of NOx with hydrocarbon or an oxygen-contg. compd. as a reducing agent. At that time, ions of a group Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIIa or VIII element of the Periodic Table are preferably substd. for part of the solid acid carrier or oxide of the element is preferably carried on the carrier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-68180

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

| | | | | |
|---------------------------|---------|----------------|---------|---------------------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 0 1 J 29/068 | Z A B A | 9343-4G | | |
| B 0 1 D 53/86 | Z A B | | | |
| 53/94 | | | | |
| | | B 0 1 D 53/ 36 | Z A B | |
| | | | 1 0 2 B | |
| | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数 3 | 〇 L (全 10 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平5-217528

(22) 出願日 平成5年(1993)9月1日

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区麻布台2丁目3番22号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社
大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号

(72) 発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】工場、自動車等から排出される排ガス中の窒素酸化物を効率よく窒素に還元することができ、しかも、水分の存在下においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒を提供する。

【構成】本発明による炭化水素又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、パラジウム及び金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が固体酸担体に担持率0.001~1.0重量%の範囲にて担持されてなることを特徴とする。上記固体酸担体は、周期律表I b、II b、III a、III b、IV a、IV b、V b、VII a又はVIII族の元素のイオンによつて置換されているか、又は上記元素の酸化物を担持していることが好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、パラジウム及び金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が固体酸担体に担持率0.001~1.0重量%の範囲にて担持されてなることを特徴とする炭化水素又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項2】固体酸担体が周期律表Ⅰb、Ⅱb、Ⅲa、Ⅲb、Ⅳa、Ⅳb、Ⅴb、Ⅵa又はⅦ族の元素のイオンによつて置換されている請求項1記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項3】固体酸担体が周期律表Ⅰb、Ⅱb、Ⅲa、Ⅲb、Ⅳa、Ⅳb、Ⅴb、Ⅵa又はⅦ族の元素の酸化物を担持している請求項1記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素又は含酸素有機化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去するの好適である窒素酸化物接触還元用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によつて除去されている。しかしながら、前者の方法によれば、生成するアルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方策が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中のイオウ酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度に存在する窒素酸化物よりも高濃度に存在する酸素と反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

【0003】このため、最近では、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために実用に供し難いという問題がある。

【0004】また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、H型ゼオライト、アルミナ、Cuイオン交換ZSM-5等が提案されており、特に、H型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃; モル比=30~40) が最適であるとされている。しかしながら、このようなH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性を有するものとはいえず、特に、ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト構造体中のア

2

ルミニウムが脱アルミニウムして、性能が急激に低下するので、一層高い還元活性を有し、更に、ガスが水分を含有する場合にも、すぐれた耐久性を有する窒素酸化物接触還元用触媒が要望されている。また、アルコール系化合物を還元剤とするアルミナ触媒は、イオウ酸化物によつて活性が低下する。

【0005】他方、白金系触媒も、既に知られている。この白金系触媒は、耐熱性や耐イオウ酸化物性にはすぐれるが、窒素酸化物接触還元反応の生成物が窒素ではなく、オゾン層破壊規制物質である酸化二窒素(N₂O)である点に問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下においても、そして、特に、酸素、イオウ酸化物及び水分の共存下においても、窒素酸化物が還元剤としての炭化水素又は含酸素有機化合物と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく窒素に還元することができ、しかも、水分の存在下においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による炭化水素又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、パラジウム及び金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が固体酸担体に担持率0.001~1.0重量%の範囲にて担持されてなることを特徴とする。

【0008】本発明において、上記白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、パラジウム及び金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を活性元素ということがある。本発明において、上記担持率は、0.01~0.5重量%の範囲であることが好ましく、特に、0.03~0.3重量%の範囲であることが好ましい。

【0009】本発明による触媒が高い活性と選択性、更には、窒素への還元選択性が高い理由については、固体酸にて生成した炭化水素又は含酸素有機化合物の部分酸化物が白金等の金属或いは金属酸化物上に被覆し、これが窒素酸化物とこれらの金属或いは金属酸化物上で高速で反応するためであると考えられる。しかし、担持率が0.001重量%を下回るときは、反応率が低下し、他方、担持率が1.0重量%を越えるときは、炭化水素が過度に酸化されるので、選択性が低下する。

【0010】本発明における固体酸担体とは、触媒が使用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法や、アンモニア又はピリジンを用いる *in situ* FTIR (フーリエ変換赤外線吸収スペクトル) 法によりなされる。固体酸担体としては、次に示すゼオライト系固体酸

3

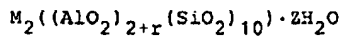
担体や酸化物系固体酸担体等を挙げることができる。

【0011】ゼオライト系固体酸担体は、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY (USY:ウルトラステイブル又は超安定Y型ゼオライト)、ゼオライト中のアルミニウムの一部又は全部を他の金属元素、特に、鉄、ガリウム、亜鉛、ランタン、銅、モリブデン、クロム、ゲルマニウム、チタン、ホウ素等にて置換されたメタロシリケート等、耐熱性にすぐれるゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン又は水素イオンにてイオン交換することによつて得ることができる。アンモニウムイオンでイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。

【0012】ゼオライト系固体酸担体の一例として、例えば、次式

【0013】

【化1】



【0014】で表わされるモルデナイト型ゼオライトを酸処理して得られる酸型モルデナイトであつて、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が13~40であり、且つ、 SiO_2/H_2O モル比が25~200である酸型モルデナイトを挙げることができる。但し、上式中、Mはアルカリ金属イオンを示し、rはゼオライトの合成条件により変動する値である。

【0015】酸化物系固体酸担体としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiO_2/SO_4^{2-} 、 ZrO_2 、 ZrO_2/SO_4^{2-} 等の単一金属酸化物や、 SiO_2/Al_2O_3 、 TiO_2/Al_2O_3 、 TiO_2/ZrO_2 等の複合酸化物等を挙げることができる。これらの中では、耐熱性の点から、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2/Al_2O_3 が好ましい。

【0016】固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性リン酸アルミニウム (ALPO) や、その近縁物質である結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム (SAPO)、ALPOのリン又はリン-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性リン酸金属アルミニウム (MAPO) 等を挙げることができる。

【0017】ALPO型のリン酸塩は、上記のリン酸源及び金属源と、シリカ、シリカゾル、ケイ酸ナトリウム等のなかから選ばれた所望の組合せに、アミン、第四級アンモニウム等の所謂テンプレートを混合した原料から、ゼオライトを合成する場合と類似した条件下で、水熱合成法によつて調製することができる。ゼオライトを合成する場合との主な相違点は、一般に、より高温 (概ね150℃以上) でpH酸性領域で合成されることであ

4

る。

【0018】ALPOタイプのリン酸塩の組成は、一般に、 $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ で表わされる。また、SAPO又はMAPOの場合においては、置換するシリカ及び金属の最大量は、アルミニウム及びリンの総量の約1/10程度であるが、本発明においては、必ずしもこの組成範囲に入っていないもの、即ち、非晶質を含んでいるものを使用してもよい。

【0019】水熱合成法により得られるALPO型のリン酸塩を担体として使用する場合、一般に、水洗、乾燥した後、空气中で焼成して、残存しているテンプレートを焼却除去したものが用いられる。

【0020】本発明においては、上記固体酸担体は、周期律表Ib、IIb、IIIIa、IIIIb、IVa、IVb、Vb、VIIa又はVIIII族の元素のイオンによつて置換されており (例えば、固体酸担体が酸型ゼオライトであるとき、これを置換酸型ゼオライトということがある。)、前記活性元素を担持率0.1~5重量%にて担持してなるものであることが好ましい。また、本発明においては、上記固体酸担体は、上記周期律表Ib、IIb、IIIIa、IIIIb、IVa、IVb、Vb、VIIa又はVIIII族の元素の酸化物を担持しており、前記活性元素を担持率0.1~10重量%にて担持してなるものであることが好ましい。このような触媒は、一層、選択性及び活性にすぐれている。

【0021】上記周期律表上にて規定した元素を例示すれば、周期律表第Ib族元素としては、例えば、Cu、Ag等を、第IIb族元素としては、例えば、Zn、Cd等を、第IIIIa族元素としては、例えば、Y、La、Nd、Gd等を、第IIIIb族元素としては、例えば、Al、Ga等を、第IVa族元素としては、例えば、Ti、Zr等を、第IVb族元素としては、例えば、Ge、Sn等を、第Va族元素としては、例えば、V、Nb等を、第VIa族元素としては、例えば、Cr、Mo、W等を、第VIIa族元素としては、例えば、マンガン等を、また、第VIIII族元素としては、例えば、Fe、Co、Ni等を、それぞれ挙げることができる。

【0022】従つて、上記置換酸型ゼオライトの例として、例えば、ジルコニウムイオンにて置換されている酸型モルデナイトや、ランタンイオンやガリウムイオン等で置換されている置換酸型モルデナイトを挙げることができる。また、上記金属酸化物の代表例として、例えば、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化第二銅、酸化第二鉄、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム等を挙げることができる。

【0023】一般に、触媒の活性成分を担体に担持させる方法は、従来より種々知られており、本発明による触媒は、その担持させる方法によつて何ら限定されるものではなく、例えば、含浸法、沈着法、析出沈殿法、イオ

ン交換法、又はこれらの組み合わせ等によつて担持させることができる。しかし、本発明において、固体酸担体に担持される白金等の活性元素からなる活性成分は、固体酸担体上に高分散されることが好ましく、特に、細孔内部に高分散されることが一層好ましい。このような触媒を得るためには、イオン交換法に従つて担持させることが好ましい。

【0024】本発明に従つて、前記周期律表の所定の元素のイオンによつて置換されている固体酸担体に活性成分が担持されてなる触媒（以下、便宜上、第2の触媒とい

うことがある。）は、例えば、固体酸担体にイオン交換法によつて前記元素のイオンを担持させた後、イオン交換法によつて更に前記活性成分を高分散させて、担持させることによつて得ることができる。

【0025】他方、本発明に従つて、前記周期律表の所定の元素の酸化物を担持している固体酸担体に活性成分が担持されてなる触媒（以下、便宜上、第3の触媒とい

うことがある。）は、例えば、固体酸担体に前記元素の酸化物を含浸法や沈着法によつて担持させた後、イオン交換法によつて、前記活性成分を高分散させて、担持させることによつて得ることができる。

【0026】特に、本発明においては、このようにして得られた触媒をこの後、水素等によつて還元処理することが好ましい。上述したような方法によつて、本発明によれば、高い活性と選択性を有する窒素酸化物接触還元触媒を調製することができる。

【0027】特に、本発明においては、炭化水素を還元剤とする場合には、アルミナ及び／又は酸型ゼオライトに白金、イリジウム、ルテニウム又は金を主成分とする活性成分が担持されてなる触媒が好ましく、高空間速度（SV）条件下では、アルミナ及び／又は酸型ゼオライトが前記周期律表上に規定した元素のイオンによつて置換されているか、又は酸型ゼオライトがこれら元素の酸化物を担持しており、かかる担体に白金、イリジウム、ルテニウム又は金を主成分とする活性成分が担持されてなる触媒が好ましい。

【0028】他方、含酸素有機化合物を還元剤とする場合には、アルミナ及び／又は酸型ゼオライトに金を主成分とする活性成分が担持されてなる触媒が好ましく、特に、上記アルミナ及び／又は酸型ゼオライトが前記周期律表上に規定した元素のイオンによつて置換されているか、又は酸型ゼオライトがこれら元素の酸化物を担持しているとき、触媒は、一層高い選択性と活性とを有する。

【0029】本発明による触媒は、従来、知られている成形方法によつて、ハニカム状、ペレット状、球状等、種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。また、予め成形された基材上にウオツシユコート法等によつて被覆担持させることもで

きる。更に、従来、知られているその他の触媒の調製法によることもできる。

【0030】本発明による触媒を用いる窒素酸化物の接触還元において、炭化水素からなる還元剤としては、例えば、気体状のものとして、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブチレン等の炭化水素ガス、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分系の炭化水素、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素等を用いることができる。特に、本発明によれば、上記したなかでも、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソプレン等の低級ジエン、プロパン、ブタン等の低級アルカン等が還元剤として好ましく用いられる。これら炭化水素は、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。

【0031】また、含酸素有機化合物からなる還元剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、油脂等のカルボン酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を好ましい例として挙げることができるが、しかし、これらに限定されるものではない。このような含酸素有機化合物も、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。また、前述した炭化水素と含酸素有機化合物とを併用してもよい。

【0032】上記還元剤としての炭化水素又は含酸素有機化合物は、用いる具体的な炭化水素又は含酸素有機化合物によつて異なるが、通常、窒素酸化物に対するモル比にて、0.1～2程度の範囲にて用いられる。本発明において、還元剤の使用量が窒素酸化物に対するモル比にて、0.1未満であるときは、触媒が窒素酸化物に対して十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が2を越えるときは、未反応の炭化水素又は含酸素有機化合物の排出量が多くなるために、窒素酸化物の接触還元処理の後に、これを回収するための後処理が必要となる。

【0033】尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やパティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒は、排ガス中の炭化水素類やパティキュレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるといえることができる。

【0034】上記還元剤が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、含酸素有機化合物＜アルキン＜アルケン＜芳香族系炭化水素＜アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従つて、その温度は低くなる。本発明による触媒が窒

素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒種により異なるが、通常、100～800℃である。この温度領域においては、空間速度(SV)500～10000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200～500℃である。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】(1) 触媒の調製

実施例1

塩化テトラアンミン白金(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.054gをイオン交換水50mlに溶解させて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンの水溶液を調製した。これを予め120℃にて24時間乾燥させたペンタシル型酸型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比27、VAWアルミニウムAG社製SM-27) 60gを含む水200mlに十分な攪拌下に加えて、上記 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンと上記酸型ゼオライトにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、0.2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に保持した。このようにして、所定量の塩化テトラアンミン白金(II)水溶液を上記酸型ゼオライトを含む水に加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0037】次いで、このようにして、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンとイオン交換させた酸型ゼオライトを濾過し、pH5.5の硝酸水溶液にて水洗し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、白金0.05重量%を担持させた酸型ゼオライトを得た。更に、この後、これを、窒素/水素(容量比4/1)混合気流中、400℃で1時間還元処理した。このようにして、酸型ゼオライトに白金0.05重量%が担持されてなる触媒をA-1を得た。この触媒をシリカゲル(日産化学製スノーテックスN)を用いて直径2mmの球状体に成形した。

【0038】実施例2

実施例1において、塩化テトラアンミン白金(II) 0.108gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ペンタシル型酸型ゼオライトに白金0.1重量%が担持されてなる触媒A-2を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0039】実施例3

実施例1において、塩化テトラアンミン白金(II) 0.324gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ペンタシル型酸型ゼオライトに白金0.3重量%が担持されてなる触媒A-3を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0040】実施例4

実施例1において、塩化テトラアンミン白金(II) 0.5

40gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ペンタシル型酸型ゼオライトに白金0.5重量%が担持されてなる触媒A-4を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0041】実施例5

実施例1において、塩化テトラアンミン白金(II) 1.080gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ペンタシル型酸型ゼオライトに白金1.0重量%が担持されてなる触媒A-5を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0042】実施例6

硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 28.5gをイオン交換水100mlに溶解させた。これに予め120℃にて24時間乾燥させたペンタシル型酸型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55、VAWアルミニウムAG社製SM-55) 60gを投入し、30分間放置して、上記硝酸セリウム溶液を上記酸型ゼオライトの細孔内に十分に含浸させた。次いで、上記酸型ゼオライトを濾取し、これを6重量%のアンモニア水200mlに投入し、1時間放置して、上記酸型ゼオライトの細孔内で硝酸セリウムを中和加水分解させた。

【0043】次いで、このようにして得られたセリウムイオンを担持させた上記ゼオライトをイオン交換水で十分に洗浄した後、500℃で3時間焼成して、酸化セリウムを担持率10重量%にて担持させたゼオライトを得た。この酸化セリウムを担持させたゼオライトをイオン交換水250ml中に投入した。このときのpHは7.1であった。これに1/10Nの硝酸を加えて、pHを5.5とした。

【0044】別に、塩化テトラアンミン白金(II) 0.005gをイオン交換水50mlに溶解させて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオン交換水溶液を調製し、これを上記酸化セリウムを担持させたゼオライトを含む水溶液に十分な攪拌下に加えて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ とゼオライト又は酸化セリウムにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定量の塩化テトラアンミン白金(II)水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0045】次いで、このようにしてイオン交換させた酸化セリウム担持ゼオライトを濾取し、pH5.5の硝酸水溶液にて水洗し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、ゼオライトに酸化セリウム10重量%と白金0.05重量%を担持させた。以下、実施例1と同様にして、触媒A-6を調製し、これを実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0046】実施例7

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度) 2.38mlをイオン交換水50mlに溶解させて、塩化金イオン(AuCl_4^-)の水溶液を調製した。予め120℃にて2

9

4時間乾燥させた γ -アルミナ(住友化学製A-11) 60gを含む水中に十分な攪拌下に上記塩化金イオン水溶液を加えて、更に攪拌を続け、上記塩化金イオンを γ -アルミナ上に吸着させた。

【0047】次いで、このようにして、塩化金イオンを吸着させた γ -アルミナを濾取し、イオン交換水にて十分に洗浄し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、金0.05重量%を担持させてなるアルミナを触媒A-7として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0048】実施例8

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度)4.76mlを用いた以外は、実施例7と同様にして、金0.10重量%を担持させてなるアルミナを触媒A-8として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0049】実施例9

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度)23.8mlを用いた以外は、実施例7と同様にして、金0.50重量%を担持させてなるアルミナを触媒A-9として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0050】実施例10

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度)2.38mlをイオン交換水50mlに溶解させて、塩化金イオン($AuCl_4^-$)の水溶液を調製した。予め120℃にて24時間乾燥させたH型ZSM-5(日本化学製SiO₂/Al₂O₃モル比=30.4)60gを含む水中に十分な攪拌下に上記塩化金イオン水溶液を加えて、更に攪拌を続け、上記塩化金イオンを上記H型ZSM-5上に吸着させた。

【0051】次いで、このようにして、塩化金イオンを吸着させたH型ZSM-5を濾取し、イオン交換水にて十分に洗浄し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、金0.05重量%を担持させてなるH型ZSM-5を触媒A-10として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0052】実施例11

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度)4.76mlを用いた以外は、実施例7と同様にして、金0.10重量%を担持させてなるH型ZSM-5を触媒A-11として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0053】実施例12

塩化金酸水溶液(金として12.6g/l濃度)23.8mlを用いた以外は、実施例7と同様にして、金0.50重量%を担持させてなるH型ZSM-5を触媒A-12として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

10

【0054】実施例13

(Zr-モルデナイトの調製) 酸型モルデナイト(SiO₂/Al₂O₃比16、日本化学社製HM-23)100gを硝酸ジルコニル水溶液(ZrO₂として100g/l濃度)に浸漬し、攪拌しながら、70℃に1時間保持し、水素イオンをジルコニウムイオンとイオン交換させた。濾過、水洗して得たゼオライトケーキを乾燥させた後、650℃で4時間焼成した。このゼオライト(Zr-モルデナイト)のZr含量は3.3重量%であり、また、比表面積は391m²/gであつた。

【0055】このようにして、ジルコニウムイオンを担持させたモルデナイトをイオン交換水250ml中に投入した。別に、塩化テトラアンミン白金(II)0.324gと塩化金酸水溶液(金として12.6g/l)2.38mlをイオン交換水50mlに溶解させて、[Pt(NH₃)₄]²⁺イオン水溶液を調製し、これを上記ジルコニウムイオンを担持させたモルデナイトを含む水溶液に十分な攪拌下に加えた。

【0056】このようにして得た混合物をヤマト製噴霧乾燥器GB-22を用いて噴霧乾燥させた後、500℃で4時間焼成し、更に、窒素/水素(4/1容量比)混合気流中、400℃で1時間還元処理して、かくして、Zr-モルデナイトに白金0.3重量%及び金0.05重量%を担持させた触媒をA-13を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0057】実施例14

(La-モルデナイトの調製) 酸型モルデナイト(SiO₂/Al₂O₃比16、日本化学社製HM-23)100gをイオン交換水250ml中に投入し、これに(1+5)塩酸を加えて、pHを6.0とした。

【0058】十分な攪拌下に、上記酸型モルデナイトのスラリーに、硝酸ランタン(La(NO₃)₃・6H₂O)3.12gをイオン交換水50mlに溶解させてなるランタンイオン(La³⁺)水溶液を加え、ランタンイオン交換を行なつた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを6.0に維持した。このようにして、所定量のランタンイオン水溶液を上記酸型モルデナイトのスラリーに加えた後、2時間攪拌を続けた。

【0059】この後、得られたスラリーから固形分を濾取して、ランタンイオン担持率1重量%のランタンイオン交換モルデナイト粉末を得た。この後、実施例3と同様にして、La-モルデナイトに白金0.3重量%を担持させた触媒をA-14を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0060】実施例15

(Cu-モルデナイトの調製) 硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)2.28gをイオン交換水50mlに溶解させて、銅イオン(Cu²⁺)水溶液を調製した。この水溶液に、実施例10において用いたと同じ酸型モルデナイト粉末60gを投入し、攪拌しながら、70℃に1時間

保持し、水素イオンを銅イオン (Cu^{2+}) とイオン交換させた。

【0061】次いで、濾取、水洗して得たケーキを乾燥させた後、650℃で4時間焼成した。得られたCu-モルデナイトにおける銅含量は0.80重量%であつた。このようにして得られたCu-モルデナイトを用いて、実施例3と同様にして、Cu-モルデナイトに白金0.3重量%を担持させてなる触媒A-15を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0062】実施例16

五塩化ニオブ (NbCl_5) 8.72gをエタノール50mlに溶解させて、ニオブイオン (Nb^{5+}) のエタノール溶液を調製した。このエタノール溶液に、実施例1において用いたと同じペンタシル型酸型ゼオライト60gを投入し、加温しつつ、攪拌して、エタノールを蒸発させた。得られた乾固物を120℃で18時間加熱乾燥させた後、500℃で3時間焼成して、上記酸型ゼオライトに酸化ニオブをニオブ換算にて担持率5重量%にて担持させた。以下、実施例14と同様にして、ゼオライトに酸化ニオブ5重量%と白金0.3重量%を担持させた触媒A-16を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0063】実施例17

実施例1におけると同じペンタシル型酸型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55) をイオン交換水250ml中に投入した。このときのpHは3.0であつた。別に、塩化ルテニウム (RuCl_3) 0.06gを0.1N塩酸に溶解させて、ルテニウムイオン (Ru^{3+}) 水溶液を調製し、これを上記ゼオライトを含む水溶液に十分な攪拌下に加えて、 Ru^{3+} とゼオライトにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを3.0に維持した。このようにして、所定量の塩化ルテニウムの塩酸水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。この後、実施例1と同様にして、ゼオライトにルテニウム0.05重量%を担持させてなる触媒A-17を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0064】実施例18

硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Gaとして18.9重量%) 59.6gをイオン交換水100mlに溶解させた。これに予め120℃にて24時間乾燥させたペンタシル型酸型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55) 60gを投入し、30分間放置して、上記硝酸ガリウム溶液をゼオライトの細孔内に十分に含浸させた。次いで、このゼオライトを上記溶液から濾取し、6重量%のアンモニア水200mlに投入し、1時間放置して、ゼオライトの細孔内で硝酸ガリウムを中和加水分解させた。

【0065】次いで、このようにして得られたガリウム

イオンを担持させたゼオライトをイオン交換水で十分に洗浄した後、500℃で3時間焼成して、酸化ガリウムを担持率10重量%にて担持させたゼオライトを得た。この酸化ガリウムを担持させたゼオライトをイオン交換水250ml中に投入した。このときのpHは7.1であつた。これに1/10Nの硝酸を加えて、pHを5.5とした。

【0066】これをシリカゾルを用いて、実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。別に、塩化テトラアンミン白金 (II) 0.108gをイオン交換水50mlに溶解させて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオン交換水溶液を調製し、これを上記酸化ガリウムを担持させたゼオライトを含む水溶液に十分な攪拌下に加えて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ とアルミナ又は酸化ガリウムにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定の塩化テトラアンミン白金 (II) 水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0067】次いで、このようにしてイオン交換させた酸化ガリウム担持ゼオライトを濾過し、pH5.5の硝酸水溶液にて水洗し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、ゼオライトに酸化ガリウム10重量%と白金0.1重量%を担持させてなる触媒A-18を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0068】実施例19

四塩化ゲルマニウム (GeCl_4) 50.0gをエタノール105mlに溶解させた。これに予め120℃にて24時間乾燥させたペンタシル型酸型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比55) 60gを投入し、30分間乾燥デシケータ中に放置して、上記四塩化ゲルマニウム溶液をゼオライトの細孔内に十分に含浸させた。

【0069】以下、実施例6と同様にして、酸化ゲルマニウムを担持率20重量%にて担持させたゼオライトを得た。この酸化ゲルマニウムを担持させたゼオライトをイオン交換水250ml中に投入した。このときのpHは7.1であつた。これに1/10Nの硝酸を加えて、pHを5.5とした。

【0070】別に、塩化パラジウム (PdCl_2) 0.050gをイオン交換水50mlに溶解させて、パラジウムイオン (Pd^{2+}) 水溶液を調製し、これを上記酸化ゲルマニウムを担持させたゼオライトを含む水溶液に十分な攪拌下に加えて、パラジウムイオンとゼオライト又は酸化ゲルマニウムにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定の塩化パラジウム水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。この後、実施例1と同様にして、ゼオライトに酸化ゲルマニウム20重量%とパラジウム0.05重量%を担持させてなる触媒A-19を得た。この触媒を実施例1

と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0071】実施例20

(Fe-ゼオライトの調製) 硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 2.17gをイオン交換水50mlに溶解させて、第二鉄イオン (Fe^{3+}) 水溶液を調製した。この水溶液に実施例5で用いたと同じペンタシル型酸型ゼオライト60gを投入し、攪拌しながら、70℃に1時間保持し、水素イオンと第二鉄イオンとをイオン交換させた。これを濾取、水洗し、かくして、得られたゼオライトケーキを乾燥させた後、500℃で3時間焼成して、第二鉄イオン0.5重量%をイオン交換させたFe-ゼオライトを得た。

【0072】塩化ロジウム ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Rhとして37.24重量%) 0.161gをイオン交換水50mlに溶解させて、ロジウムイオン (Rh^{3+}) 水溶液を調製し、これを上記Fe-ゼオライトを含む水溶液中に十分な攪拌下に加えて、 Rh^{3+} イオンとゼオライトにおける水素イオンとをイオン交換させた。この間、pHの低下に伴って、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定の塩化ロジウム水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0073】この後、実施例1と同様にして、ゼオライトに第二鉄イオン0.5重量%及びロジウムイオン0.1重量%を担持させてなる触媒A-20を得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0074】実施例21

硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Gaとして18.9重量%) 11.81gをイオン交換水100mlに溶解させた。

【0075】酸型モルデナイト (日本化学製HM-23) 60gを含む温度70℃、pH2.5に調節したスラリー中に上記硝酸ガリウムの水溶液を十分な攪拌下に加えて、イオン交換させた。この間、pHの低下に伴って、2重量%のアンモニア水を加え、pHを2.5に維持した。このようにして、所定の硝酸ガリウム水溶液を加えた後、2時間攪拌した。

【0076】次いで、このようにしてイオン交換させたガリウムイオン交換モルデナイトを濾過し、イオン交換水にて洗浄し、120℃で18時間乾燥させた後、70℃にて5時間焼成した。このようにして、Gaイオン3.5重量%を担持させたモルデナイトを得た。

【0077】別に、塩化イリジウム (IrCl_4 、塩化イリジウムとして98.9重量%) 0.105gを80℃のイオン交換水100ml中に投入し、溶解させた。これに上記のモルデナイトを投入し、30分間放置して、モルデナイトの細孔内に十分に含浸させた後、これを濾取した。

【0078】このモルデナイトを10重量%のヒドラン水溶液200ml中に投入し、還元処理し、再度、濾取、水洗した後、120℃で18時間乾燥させた。これを500℃にて3時間焼成して、イリジウム0.1重量%を担持させたGaイオン交換モルデナイトを触媒A-21として得た。この触媒を実施例1と同様にして、直径2mmの球状体に成形した。

【0079】比較例1

ペンタシル型酸型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比27、VAWアルミニウムAG社製SM-27)をシリカゾル (日産化学製スノーテックスN)をバインダーとして用いて、直径2mmの球状体に成形した。これを120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、触媒B-1を得た。

【0080】比較例2

塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.59gをイオン交換水100mlに溶解させた。これに直径2mmのγ-アルミナ (住友化学製NK324) 100mlを投入し、1時間放置した後、γ-アルミナから過剰の溶液を除去した。次いで、γ-アルミナを120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成し、更に、窒素/水素(4/1)混合気流中、400℃で1時間還元処理した。かくして、γ-アルミナに白金2.0重量%を担持させた触媒をB-2を得た。

【0081】(2) 評価試験

上記した本発明による触媒(A-1~21)及び比較例の触媒(B-1、2)を用いて、下記の試験条件にて、窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行ない、窒素の生成率をガスクロマトグラフィーにて求めた。窒素の生成率は、(反応器の入口における窒素酸化物量/反応器の出口における窒素量)×100(%)で定義される。

(試験条件)

| | | |
|-----------------|----------------------------------|---------|
| (1) ガス組成 | NO | 500 ppm |
| O ₂ | 10容量% | |
| SO ₂ | 100 ppm | |
| 還元剤 | 500 ppm | |
| 水 | 6容量% | |
| ヘリウム | 残部 | |
| (2) 空間速度 | 10000又は20000 (Hr ⁻¹) | |
| (3) 反応温度 | 200℃、250℃、300℃、350℃又は400℃ | |

結果を表1及び表2に示す。

【0082】

【表1】

| 触媒 | 還元剤 | SV ($\times 10^4$) (Hr $^{-1}$) | 窒素の生成率(%) | | | | | |
|------|-------|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C | 450°C |
| A-1 | プロピレン | 1 | 48.6 | 55.3 | 48.9 | 43.3 | 36.8 | 26.3 |
| A-2 | プロピレン | 1 | 52.4 | 59.2 | 52.6 | 46.2 | 39.7 | 28.7 |
| A-3 | プロピレン | 1 | 55.0 | 61.6 | 56.8 | 49.9 | 41.4 | 30.1 |
| | | 2 | 27.8 | 38.7 | 33.7 | 25.3 | 22.6 | 18.3 |
| A-4 | プロピレン | 1 | 51.2 | 57.9 | 52.8 | 41.1 | 35.0 | 12.6 |
| A-5 | プロピレン | 1 | 38.4 | 43.4 | 32.6 | 20.0 | 11.7 | 6.4 |
| A-6 | プロピレン | 1 | 60.6 | 77.5 | 62.2 | 58.6 | 41.3 | 36.8 |
| A-7 | メタノール | 1 | 21.5 | 38.8 | 43.5 | 52.5 | 59.2 | 53.1 |
| A-8 | メタノール | 1 | 35.0 | 40.8 | 56.6 | 65.0 | 65.1 | 58.4 |
| | エタノール | 1 | 17.5 | 26.9 | 46.9 | 49.5 | 37.1 | 26.3 |
| | アセトン | 1 | 37.8 | 52.9 | 43.1 | 38.8 | 27.3 | 15.1 |
| A-9 | メタノール | 1 | 23.1 | 35.0 | 44.2 | 52.7 | 48.1 | 43.5 |
| A-10 | メタノール | 1 | 18.0 | 35.5 | 47.4 | 61.2 | 67.0 | 58.1 |
| A-11 | メタノール | 1 | 23.6 | 37.2 | 54.0 | 78.8 | 82.9 | 71.7 |
| | エタノール | 1 | 28.5 | 47.3 | 63.4 | 69.1 | 48.4 | 36.2 |

【0083】

* * 【表2】

| 触媒 | 還元剤 | SV ($\times 10^4$) (Hr $^{-1}$) | 窒素の生成率(%) | | | | | |
|------|-------|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C | 450°C |
| A-12 | メタノール | 1 | 31.9 | 40.5 | 52.7 | 60.3 | 53.8 | 45.5 |
| A-13 | プロピレン | 1 | 31.3 | 43.4 | 66.5 | 70.9 | 58.1 | 36.2 |
| A-14 | プロピレン | 1 | 51.0 | 63.7 | 72.4 | 67.7 | 49.5 | 34.8 |
| | | 2 | 38.9 | 44.6 | 57.0 | 62.5 | 48.2 | 33.7 |
| | プロパン | 1 | 6.8 | 17.0 | 22.2 | 30.1 | 43.4 | 35.1 |
| A-15 | プロピレン | 1 | 58.2 | 61.6 | 54.6 | 49.3 | 42.4 | 38.8 |
| | | 2 | 34.6 | 50.8 | 53.2 | 48.1 | 41.5 | 36.9 |
| A-16 | プロピレン | 1 | 47.6 | 59.1 | 53.4 | 32.2 | 31.6 | 24.4 |
| A-17 | プロパン | 1 | 10.1 | 24.8 | 36.8 | 42.0 | 51.6 | 34.9 |
| A-18 | プロピレン | 1 | 41.3 | 62.0 | 71.3 | 67.5 | 44.1 | 39.2 |
| A-19 | メタン | 1 | 0.0 | 4.9 | 21.5 | 34.2 | 22.6 | 16.0 |
| A-20 | プロピレン | 1 | 13.8 | 28.7 | 43.1 | 63.8 | 51.2 | 39.9 |
| A-21 | プロピレン | 1 | 7.2 | 21.7 | 40.0 | 52.5 | 50.1 | 32.8 |
| B-1 | プロピレン | 1 | 3.5 | 12.2 | 22.5 | 29.1 | 27.2 | 14.8 |
| B-2 | プロピレン | 1 | 15.6 | 27.9 | 21.5 | 17.5 | 4.6 | 1.3 |

【0084】表1及び表2に示す結果から明らかなように、本発明による触媒は、いずれも窒素の生成率が高いのに対して、比較例による触媒は、総じて、窒素の生成率が低い。

【0085】

【発明の効果】以上のように、本発明による窒素酸化物

接触還元用触媒は、炭化水素又は含酸素有機化合物を還元剤として用いて、酸素及び水分の共存下においても、酸素、イオウ酸化物及び水分の共存下においても、排ガス中の窒素酸化物を広い温度範囲において効率よく窒素に接触還元することができ、更に、耐久性にすぐれる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

1 0 2 H

(10)

特開平 7 - 6 8 1 8 0

(72)発明者 清水 宏益

大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内

(72)発明者 安川 律

大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.